

05.07.2004

PCT/JP2004/009331

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

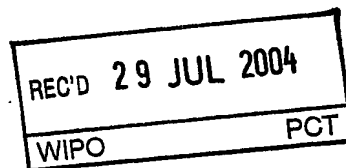
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    7 月 1 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 9 7 4 9 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 9 7 4 9 8 ]

出      願      人                      住 友 電 気 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

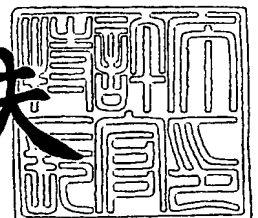


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    6 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 103H0428

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

【氏名】 母倉 修司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

【氏名】 大松 一也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

【氏名】 小西 昌也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

【氏名】 藤野 剛三

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102691

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100111176

【弁理士】

【氏名又は名称】 服部 保次

【選任した代理人】

【識別番号】 100112117

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 幹雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116366

【弁理士】

【氏名又は名称】 二島 英明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114173

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物超電導線材の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気相法を用いて金属テープ上に酸化物超電導層を形成する、酸化物超電導線材の製造方法であって、前記金属テープの搬送速度が、 $5\text{ m/h}$  以上であり、該テープと酸化物作成用ターゲットとの距離が、 $100\text{ mm}$  以下であることを特徴とする、酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 2】 前記気相法がレーザー蒸着法（PLD 法）である請求項 1 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 3】 前記酸化物超電導層が、希土類・バリウム・銅系超電導酸化物（ $\text{RE123}$ ； $\text{RE}$ ＝希土類元素、 $\text{Y}$ ）である請求項 1 または 2 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化物超電導線材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化物超電導線材は、他の超伝導材料に比べ、比較的高温（ $77\text{ K}$ ）で臨界電流密度（ $\text{Jc}$ ）を  $1\text{ MA/cm}^2$  以上得られる特徴を持っており、今後の量産化に大きな期待が寄せられている。

従来の技術では、短尺の超電導線材においては、既に  $\text{Jc}$  が  $1\text{ MA/cm}^2$  を超えるデータが実現されているが、長尺にわたり  $\text{Jc}$  が  $1\text{ MA/cm}^2$  以上である技術は、これからの開発にかかっている。

【0003】

ここで、酸化物超電導線材が、長尺にわたり、なかなか  $\text{Jc}$  を大きくすることが出来ない理由は、長尺にすると、使用する酸化物が長尺にわたり、結晶方向を等方向に維持することが困難だからである。

この対策として、一つの解法は、酸化物超電導薄膜を製膜室でレーザーアブレー



ションにより堆積した後、該酸化物超電導薄膜を継続して酸素導入室で熱処理することで、該酸化物超電導薄膜が本来有する特性を引き出そうとする技術がある（特許文献1参照）。

また、基材となる金属テープ上にあらかじめAg層を設け、該Ag層上に堆積する酸化物超電導層を複層とする。前記Ag層側に堆積する酸化物超電導層中のCuの組成が、その上に堆積される酸化物超電導層中のCuの組成よりも過剰となるように、化学気相蒸着法（CVD法）における反応溶液の組成を供給することを開示する、材料からのアプローチを試みた記載も見られる（特許文献2参照）。

さらには、物理蒸着法（PVD法）で均一な成膜を施すために、対象となる金属テープとターゲットとの間に、複数のテープを組み合わせて配置することにより、ターゲットから発生する粒子を選択的に対象となる金属テープ状に堆積させる記載もある（特許文献3参照）。

【0004】

【特許文献1】

特開2001-357739号公報、（0011-0015）

【特許文献2】

特開2003-092036号公報、（0006-0013）

【特許文献3】

特開2003-171764号公報、（0009-0023）

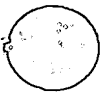
【0005】

【発明が解決しようとする課題】

酸化物超電導線材の短尺における大きな臨界電流密度（ $J_c$ ）を、長尺にわたり、維持することができれば、酸化物超電導線材の量産化が可能となる。前記した種々の製造方法による開示においてもそれなりの成果が記載されているが、さらなる向上手段が求められている。まだ別の手段による解決法があると考え、検討した。

【0006】

【課題を解決するための手段】



発明者らは、製造条件を詳細に調査した結果、優れた製造方法を見いだした。すなわち、本発明は、気相法を用いて金属テープに酸化物超電導層を製造する時に、前記テープの搬送速度が、5 m/h 以上であり、該テープと酸化物作成用ターゲットとの距離が、100 mm 以下であることを特徴とする、製造方法である。もちろん、前記テープの搬送速度が5 m/h 未満でも、成膜は可能であるが、出来上がった酸化物超電導線材の  $J_c$  を大きくするためには、搬送速度を5 m/h 以上とした方が好ましい。また、金属テープとターゲットとの距離が100 mm を超えても成膜は可能であるが、金属テープの搬送速度を大きくすると、酸化物の薄膜が薄くなってしまうため、 $J_c$  を大きくすることができない。

前記気相法がレーザー蒸着法（PLD法）であるのが好ましく、また、前記酸化物超電導層が、希土類・バリウム・銅系超電導酸化物（RE123；RE＝希土類元素、Y）であると、より好ましい製造方法となる。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明になる酸化物超電導線材の製造方法は、従来の成膜速度を大きくすることにより、成膜される酸化物超電導膜の結晶方向が等方向に揃うため、長尺体になっても臨界電流値（ $J_c$ ）を大きく維持できる。もちろんこのように高速の製膜を行うには、超電導薄膜を堆積する基板面（線材面）における条件をおろそかには出来ない。

本発明では、酸化物超電導線材の基材として、長尺化しやすい金属テープを用いるのがよい。金属テープの材質は、Ni-Fe合金、ステンレス、Niを含む合金の複合材等を用いるのが好ましい。

#### 【0008】

該金属テープには、超電導層を直接堆積させるよりも、中間層を積層させておくのが好ましい。該中間層には、超電導層の結晶配向性を助長させる目的から、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）、 $CeO_2$ 、等が選択できる。これらの中間層を金属テープに堆積させる手段は、種々実施できるが、長尺にわたり、超電導層の配向性を維持するためにはこの中間層の配向性が大きく性能を左右する。好ましくは、基板傾斜成膜法（ISD法）を用いるか、さらにその製法を改良



したリバース I S D 法を用いるのが良い。このリバース I S D 法は、中間層の設計値の半分の厚みで一旦堆積し、残りの半分の逆傾斜により作製する手法であり、このようにすると、結晶ずれ角度を是正するため、より超電導膜の堆積が配向性良く行われ、結果として  $J_c$  を大きくすることが出来る。

また、好ましくは金属テープとして配向基板を用いるのがよい。配向基板には、元素拡散を防止する目的、超電導層との格子整合を良くする目的で、中間層を積層させておくのが好ましい。

#### 【0009】

本発明の製造方法は、前記のような例のように準備された、中間層が堆積された金属テープに超電導層を堆積する方法である。堆積に用いる超電導層の材料は、特に高温超電導を示す、希土類・バリウム・銅系超電導酸化物 ( $RE_1RE_2RE_3$ ;  $RE$  = 希土類元素、 $Y$ ) を用いるのが好ましい。

堆積する手段は気相法を用いるが、本発明の特徴として中間層に堆積させる超電導物質を搭載したターゲットが該中間層と離れていると、被堆積対象の搬送速度が速いため、堆積厚みを十分に取ることが出来ない。従って、該ターゲットと被堆積対象である中間層を含むテープとの距離を 100 mm 以下にしておくことが重要である。そして該テープの搬送速度を 5 m/h 以上とする。5 m/h 未満の搬送速度では、臨界電流密度 ( $J_c$ ) を大きく出来ない。その理由は、超電導膜堆積時に加熱された雰囲気により、中間層と金属テープが受ける熱履歴により、 $J_c$  の値が影響を受ける。搬送速度が遅いとこの熱履歴の程度が大きく、搬送速度 5 m/h を超えると、前記熱履歴は超電導膜作製に大きな影響を受けなくなってくる。

#### 【0010】

##### 【実施例】

以下に実施例を示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例 1) 中間層としてイットリア安定化ジルコニア ( $YSZ$ ) 1  $\mu m$  を堆積した  $Ni$  基合金の配向基板 (0.1 mm 厚  $\times$  10 mm 幅  $\times$  50 mm 長さ) を用意し、これに  $H_oBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $H_oBCO$ ) 超電導膜を堆積させた。製造条件としては、レーザー蒸着法をもちい、レーザーエネルギー 600 mJ とし



た。成膜ガスには酸素を用い、ガス圧 200 Torr、被着対象物とターゲット距離を 80 mm に取った。集光レンズにより、ターゲット上照射面積 4 mm × 6 mm の矩形プルームとした。

以上の条件で、前記ハステロイテープをプルームに当てつつ搬送して全て所望の厚み 0.25  $\mu$ m となるようにレーザ周波数を調整して成膜した。なお、基準にハステロイテープを搬送せず、即ち搬送速度 0 の状態で超電導膜を堆積し、所望の厚み 0.25  $\mu$ m で取り出したものを用意した。

#### 【0011】

前記搬送速度は、5 m/h、10 m/h、15 m/h の3段階で超電導膜を堆積させたサンプルをとり、前記の速度 0 のものと一緒に臨界電流値 ( $I_c$ ) を計測した。得られた  $I_c$  を用いて  $J_c$  を算出したところ、表 1 のようになった。表 1 に示す結果から、超電導膜を堆積させる搬送速度が大きいほど  $J_c$  の値が大きくなる傾向を示した。

#### 【0012】

【表 1】

搬送速度(m/h)	0	5	10	15
臨界電流密度(MA/cm <sup>2</sup> )	1.01	1.06	1.45	2.19

#### 【0013】

(実施例 2) 実施例 1 で用いた、中間層を堆積した Ni 基合金の配向基板を用い、これに実施例 1 と同様、H<sub>2</sub>OBCO 膜を堆積した。製造条件としては、被着対象物とターゲット距離を 60 mm に変更し、集光レンズにより、ターゲット上照射面積 0.6 mm × 4.0 mm のラインプルームとした。その他の条件は、全て実施例 1 と同じである。

実施例 2 における搬送速度は、1.7 m/h、2.5 m/h、5 m/h、6.6 m/h の 4 条件とし、超電導膜を作製したサンプルをとり、これらの臨界電流値 ( $I_c$ ) を計測した。得られた  $I_c$  を用いて臨界電流密度 ( $J_c$ ) を測定した結果を、表 2 に示す。表 2 から、この例でも実施例 1 と同様に搬送速度が大きい





ほど、 $J_c$ が大きくなる傾向を示す。特に搬送速度  $5 \text{ m/h}$  以上での搬送速度では、 $J_c$ の値が大きくなることが結果として得られた。

【0014】

【表 2】

搬送速度(m/h)	1.7	2.5	5	6.6
臨界電流密度(MA/cm <sup>2</sup> )	1.09	1.17	1.61	2.07

【0015】

【発明の効果】

本発明になる酸化膜超電導線材の製造方法は、搬送速度を大きくとれ、かつ臨界電流密度も十分大きい値のものが出来るため、従来よりも長尺の酸化膜超電導線材の製造に有効な方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化物超電導材料が本来有する、大きな臨界電流密度を維持できる酸化物超電導線材を、大きな搬送速度で、多量に精算できるようにする。

【解決手段】 レーザー蒸着法（P L D法）等の気相法を用いて、金属テープに酸化物超電導層を製造する時に、前記テープの搬送速度が、5 m／h 以上であり、該テープと酸化物作成用ターゲットとの距離が、1 0 0 mm以下であると、大きい臨界電流密度を得られる。前記酸化物超電導層が、希土類・バリウム・銅系超電導酸化物（R E 1 2 3；R E＝希土類元素、Y）であるとより好ましい結果を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-197498
受付番号	50301175108
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月16日
-------	-------------

特願 2003-197498

出願人履歴情報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏名

住友電気工業株式会社